

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-296077

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.CI.

C25B 3/04  
B01D 53/32  
B01J 19/00  
// C25B 1/00

(21)Application number : 07-104977

(71)Applicant : HITACHI LTD  
CHIKYU KANKYO SANGYO GIJUTSU KENKYU KIKO

(22)Date of filing : 28.04.1995

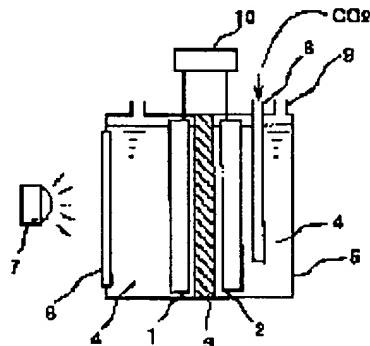
(72)Inventor : DOI RYOTA  
ICHIKAWA SHINICHI  
HIDA HIROSHI

## (54) GASEOUS CARBON DIOXIDE CONVERTING DEVICE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To execute a redox reaction of gaseous CO<sub>2</sub> with high efficiency by forming a photocatalyst layer on a surface of an anode, making a cathode copper (alloy), introducing an ultraviolet rays in the anode, introducing a gaseous CO<sub>2</sub> in the cathode and impressing pulse voltage by specifying a pulse interval and a pulse voltage.

**CONSTITUTION:** The anode 1 and the cathode 2 are arranged in a cell 5 by interposing a solid electrolytic layer 3 and immersed in an electrolyte 4. The ultraviolet rays are supplied to the anode 1 from a light source 7 through a light transmission window 6. The gaseous CO<sub>2</sub> is supplied to the cathode 2 side from a gaseous CO<sub>2</sub> supply pipe 8. The pulse voltage having 1-1800sec pulse interval and -5-15V voltage is impressed between the anode 1 and the cathode 2 from a pulse power source 10. Protons generated at the anode 1 are moved to the cathode 2 to convert the gaseous CO<sub>2</sub> into methane, ethylene, etc. A reduced product and a by-product adsorbed on a surface of the cathode 2 can be removed by impressing the pulse. A reaction active point is recovered and an economical and stable reducing reaction is executed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平8-296077

(43)公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.CI.<sup>6</sup>

C25B 3/04

B01D 53/32

B01J 19/00

// C25B 1/00

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

C25B 3/04

B01D 53/32

B01J 19/00

C25B 1/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全6頁)

(21)出願番号

特願平7-104977

(22)出願日

平成7年(1995)4月28日

(71)出願人

000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71)出願人

財団法人地球環境産業技術研究機構

京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地

(72)発明者

土井 良太

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者

市川 伸一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人

弁理士 高橋 明夫 (外1名)

最終頁に続く

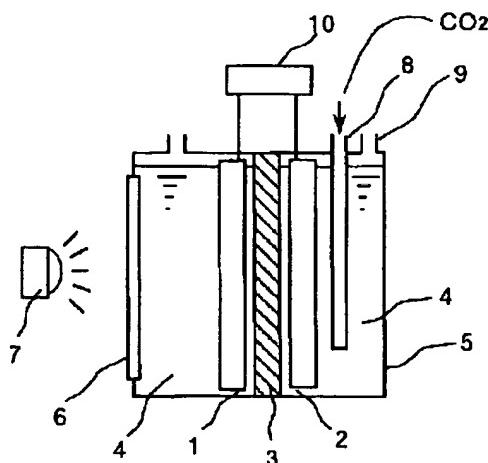
(54)【発明の名称】炭酸ガス変換装置

## (57)【要約】

【目的】炭酸ガスの還元反応を経時的に安定して行わせて、かつ、炭酸ガスの還元生成物であるメタンおよびエチレンへの変換率のよい光電気化学反応を用いた炭酸ガス変換装置の提供。

【構成】少なくとも表面に光触媒層を有する電極をアノード1とし、該アノードと固体電解質層3を介して配置された銅または銅合金からなるカソード2とがセル5中の電解液4に浸漬されており、該セル5のカソード2側に炭酸ガスの導入手段8とその変換ガス導出手段9を有し、前記アノード1とカソード2間にパルス間隔1~1800秒、電圧-5V~15Vのパルス電圧を印加できるパルス発生器10と、前記アノードへの紫外光の取り込み手段6を備えている炭酸ガス変換装置。

図 1



- |          |           |
|----------|-----------|
| 1…アノード   | 6…光透過窓    |
| 2…カソード   | 7…光源      |
| 3…固体電解質層 | 8…炭酸ガス導入管 |
| 4…電解液    | 9…炭酸ガス導出管 |
| 5…セル     | 10…パルス電源  |

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも表面に光触媒層を有する電極をアノードとし、該アノードと固体電解質層を介して配置された銅または銅合金からなるカソードとがセル中の電解液に浸漬されており、該セルのカソード側に炭酸ガスの導入手段とその変換ガス導出手段を有し、前記アノードとカソード間にパルス間隔1～1800秒、電圧−5V～15Vのパルス電圧を印加できるパルス発生器と、前記アノードへの紫外光の取込み手段を備えていることを特徴とする炭酸ガス変換装置。

【請求項2】 少なくとも表面に光触媒層を有する電極をアノードとし、該アノードと固体電解質層を介して配置された銅または銅合金からなるカソードとがセル中の電解液に浸漬されており、該セルのカソード側に炭酸ガスの導入手段とその変換ガス導出手段を有し、前記カソード電極の電位を−0.3～0.5V<sub>s</sub> SHEおよび−2.0～−1.4V<sub>s</sub> SHE（但し、電解液のpH 8の場合）になるよう制御し得るパルス発生器と、前記アノード電極への紫外光の取込み手段を備えていることを特徴とする炭酸ガス変換装置。

【請求項3】 前記パルス発生器が前記カソード電極の電位の保持時間を−0.3～0.5V<sub>s</sub> SHEにおいて1～600秒、−2.0～−1.4V<sub>s</sub> SHEにおいて1～600秒となるよう制御可能な制御手段を備えていること請求項2に記載の炭酸ガス変換装置。

【請求項4】 前記パルス発生器がパルス間隔1～1800秒で、（カソードの電位を−2.0～−1.4V<sub>s</sub> SHEにした時間）／（カソードの電位を−0.3～0.5V<sub>s</sub> SHEにした時間）との比が10以下となるよう制御可能な制御手段を備えていること請求項2に記載の炭酸ガス変換装置。

【請求項5】 前記カソードが前記固体電解質層と一緒に形成されている請求項1～4のいずれかに記載の炭酸ガス変換装置。

【請求項6】 前記固体電解質層と一緒に形成された前記カソードが銅または銅合金からなる請求項5に記載の炭酸ガス変換装置。

【請求項7】 前記固体電解質層が高分子固体電解質からなる請求項1～6のいずれかに記載の炭酸ガス変換装置。

【請求項8】 前記光触媒層が二酸化チタン、三酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウムから選ばれた少なくとも一種からなる請求項1～7のいずれかに記載の炭酸ガス変換装置。

【請求項9】 前記変換ガスがメタンおよび／またはエチレンである請求項1～8のいずれかに記載の炭酸ガス変換装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】 本発明は光エネルギーを利用した

酸化還元反応により炭酸ガスをメタン、エチレンに変換する炭酸ガス変換装置に関する。

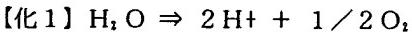
## 【0002】

【従来の技術】 光エネルギーを利用して炭酸ガスをメタン、エチレンなどへ還元する方法には二酸化チタンのような半導体に白金、ルテニウム等の金属や酸化ルテニウム等の金属酸化物を担持した粉末状の光触媒を懸濁した状態で還元する方法が知られている。即ち、二酸化チタンが光を吸収すると価電子帯の電子が伝導帯へ励起され、

10 その電子によって炭酸ガスが還元され、メタン、エチレン等に変換される。このとき、白金等の担持物質が還元反応の活性点になるとされている。

【0003】 また、価電子帯の電子が抜けた後には正の電荷を持った正孔が生成し、そこが酸化反応の活性点となって水が酸化分解される。

## 【0004】



しかし、二酸化チタンに白金を担持した粒子では、白金上で水分解の逆反応である酸素（O<sub>2</sub>）とプロトン（H<sup>+</sup>）との再結合が起る。そこで、二酸化チタンに白金やルテニウムと一緒に担持することで、水分解で生成した酸素をルテニウムに取り込み、酸素とプロトンの再結合を防止することが試みられているが、それほど効果は得られていない。

【0005】 このように金属を担持した粉末状の光触媒では酸素とプロトンとの再結合が起り易く、水の酸化分解が律速段階となって炭酸ガスの還元反応速度も極めて小さくなる。

【0006】 この欠点を解消するために、光触媒と担持金属を分け、かつ、プロトンも分離する方法が提案されている。即ち、光触媒と金属とを分離して、光触媒で励起された電子は外部回路を通して金属に送り還元反応を行なわせる。光触媒層を有する電極からなるアノードと、金属からなるカソードを短絡した状態ではアノードに光を照射したときに励起された電子がカソードに移動しにくいため、いくらか電圧を印加する必要がある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従来の電圧印加法は、炭酸ガスを還元するカソードの電位を一定に保つ定電圧法、アノードとカソード間に一定の電圧を印加する定電圧法および両電極間に流れる電流を一定に保持する定電流法がある。これらの電圧印加法で炭酸ガスを還元すると、還元時間が経過するに伴ってメタンやエチレンの生成量が減少していくと云う問題があった。

【0008】 また、特開平5-57131号公報にみられるように、銅の表面に金属や金属酸化物を分散被覆した電極をカソードにすると、銅単独の時よりもメタンおよびエチレンの生成量が増大するが、経時的に安定してメタンおよびエチレンを生成させる効果はなかった。また、同じ種類の電極をカソードに用いてもメタンおよび

エチレンの生成量に違いがみられ、再現性が得られない等の問題があった。

【0009】本発明の目的は、光エネルギーを利用して炭酸ガスの還元反応を経時的に安定して行わせて、かつ、炭酸ガスの還元生成物への変換率を向上した炭酸ガス変換装置を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の要旨は、少なくとも表面に光触媒層を有する電極をアノードとし、該アノードと固体電解質層を介して配設された銀または銅合金からなるカソードとがセル中の電解液に浸漬されており、該セルのカソード側に炭酸ガスの導入手段とその変換ガス（メタンおよび／またはエチレン）導出手段を有し、前記アノードと前記カソード間にパルス間隔1～1800秒、電圧-5V～-15Vのパルス電圧を印加できるパルス発生器と、前記アノードへの紫外光の取り込み手段を備えていることを特徴とする炭酸ガス変換装置にある。

【0011】特に前記パルス電圧を、カソードの電位が-0.3～0.5V<sub>vs</sub> SHEと-2.0～-1.4V<sub>vs</sub> SHE（但し、電解液のpH8）に制御した時が最も有効である。

【0012】室温で銅をカソードに用いて炭酸ガスを還元すると、メタンおよびエチレンが主に生成する。従来の電圧印加法のカソード電位を一定に保つ定電位法、アノードとカソード間の電圧を一定に保つ定電圧法および電流を一定に保つ定電流法で炭酸ガスの還元反応を行うと、還元時間の経過に伴って次第にメタンおよびエチレンの生成が減少すると云う現象がみられる。

【0013】これに対し、本発明のパルス印加法では、カソードの電位が-2.0～-1.4V<sub>vs</sub> SHE（電解液のpH8）の時にメタンやエチレンが生成し、カソードの電位が-0.3～0.5V<sub>vs</sub> SHEの時に銅表面に吸着した還元生成物が、表面から離脱して反応活性点が回復する。このように、パルス電圧を印加すると反応活性点を回復する効果があり、経時的にも安定に還元反応が行なわれるようになる。

【0014】本発明における上記パルス間隔は1～1800秒で、（カソードの電位を-2.0～-1.4V<sub>vs</sub> SHEにした時間）／（カソードの電位を-0.3～0.5V<sub>vs</sub> SHEにした時間）との比が10以下となる条件で設定すると、銅表面からの還元生成物の離脱が十分に行なるために反応活性点が回復し、メタンおよびエチレンの生成が安定して持続する。

【0015】前記パルス印加法で、炭酸ガスの還元反応を行なうに適した光電気化学変換装置は下記の材料と、炭酸ガスおよび機器で構成される。

【0016】光触媒層は二酸化チタン、三酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウムの少なくとも一種からなる光触媒を、薄膜状に形成したものが光エネルギーによって効

率良く水を酸化分解することができる。上記の二酸化チタンを用いた電極は、アナターゼ型結晶構造を有する薄膜で構成され、かつ、その膜厚は0.25～1μmが好ましい。また、三酸化第二鉄を用いた電極はα型結晶構造の薄膜が適しており、その膜厚は0.025～0.1μmが好ましい。

【0017】二酸化チタンは、チタン有機化合物、水、酸、およびアルコールを含むチタニアゾル溶液を基板にスピンドルコートまたはディップコートし、焼成して形成した薄膜が好ましい。三酸化第二鉄は、硝酸鉄、エチレングリコール、硝酸を含むゾルを基板にスピンドルコートまたはディップコートし、焼成した薄膜が適している。また、チタン酸ストロンチウムは、チタン有機化合物、ストロンチウム有機化合物、2-エトキシエタノール、酸、水、エタノールを含むゾルを基板にコーティングし、焼成した薄膜が適している。

【0018】前記光触媒層を形成する基板としては、金属、金属酸化物からなる板、網または板に孔をあけた金属板が適している。二酸化チタンの薄膜を形成する基板には金属チタン板、導電性酸化スズを形成したガラス板、また、三酸化第二鉄薄膜を形成する基板には金属鉄板およびガラスに導電性酸化スズを形成した基板を用いることで、光触媒で生成した電子をカソード側へ容易に移動させることができる。

【0019】銅および銅合金の形状は、板、網、薄膜のいずれでもよい。また、銅および銅合金は固体電解質層の上に化学めっき、蒸着等により形成して、固体電解質層と銅および銅合金を一体化した構成のものでもよい。

【0020】アノードで生成したプロトンをカソードに移動させるために必要な電解質は、重炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム等の水溶液が適している。固体電解質層はパーフルオロスルファン酸膜（商品名ナフィオン117）のような高分子固体電解質で目的を達成できる。

【0021】パルス電圧の印加は、パルス発生器や直流電源とシーケンサで構成した装置を用いて行なうことができる。また、パルス電源に太陽電池を用いることにより経済的な炭酸ガス変換装置を提供することができる。

【0022】また、上記光電気化学を利用した炭酸ガス変換装置は、太陽光照射装置と、排ガスから炭酸ガスを吸収濃縮する装置とを組み合わせ、炭酸ガスのリサイクルシステムとして利用できる。

#### 【0023】

【作用】従来の定電圧法または定電流法による炭酸ガスの還元反応では、還元時間の経過に伴ってカソードの銅表面に還元生成物、還元反応の中間生成物が吸着されメタンやエチレンの生成が次第に減少していく。これは、銅表面の炭酸ガス還元反応の活性点がこれらの吸着により覆われるためと考えられる。

【0024】これに対し、本発明ではカソードへの電位をパルス印加したことにより、銅表面に吸着した還元

生成物や副生物を離脱させることができる。これによつて反応活性点が回復するために経時的に安定した還元反応を行なうことができるので、炭酸ガスを安定してメタン、エチレン等に変換することができるのである。

#### 【0025】

##### 【実施例】

【実施例 1】チタンイソプロポキシド 7.5 ml とエタノール 42.5 ml を混合してチタン濃度 0.5 モル／1 のエタノール溶液を調製した。この溶液に塩酸濃度 3 モル／1 のエタノール溶液を 2.5 ml 加えて 2～3 時間混合した後、12 時間静置してチタニアゾルを調製した。このチタニアゾル溶液に厚さ 0.1 mm のチタン板を浸漬し、0.2 mm／s の速度で引上げて表面にゾル膜を形成した。1 回コーティングする毎に 500℃ で 5 分間焼成した。これをくり返して 15 回コーティングし、最後に 500℃ で 20 分間焼成して酸化チタン ( $TiO_2$ ) 薄膜を形成した電極を作製した。

【0026】上記酸化チタン薄膜を形成した電極と、純度 99.99% の厚さ 0.1 mm の銅電極とを、図 1 のように配列して炭酸ガス変換装置を構成した。酸化チタン薄膜からなる電極をアノード 1、銅電極をカソード 2 とし、前記アノード 1 とカソード 2 とをパーフルオロスルファン膜（商品名ナフィオン 117）からなる固体電解質層 3 で仕切り、電解液 4（0.1 モル／1 の重碳酸ナトリウム水溶液）を注入してセル 5 を構成した。

【0027】アノード 1 側に石英ガラスの光透過窓 6 を設け 500 W キセノンランプを光源 7 とする光を照射した。カソード 2 側には炭酸ガス導入管 8 と、変換後の炭酸ガス導出管 9 を設けた。

【0028】アノード 1 とカソード 2 を直流電源とシェンーサを組合せたパルス発生器 10 に接続した。炭酸ガス導入管 8 より炭酸ガスを 50 ml／分の流量で吹き込み、パルス発生器 10 により 10 秒間隔で、カソード電位が -1.5 V<sub>vs</sub> SHE と -0.25 V<sub>vs</sub> SHE に交互になるよう制御したパルス電圧を印加して炭酸ガスを還元した。

【0029】また、比較例 1 として、実施例 1 と同様な構成の炭酸ガス変換装置を用いて、カソード電位が -1.5 V<sub>vs</sub> SHE になる一定電圧を印加して炭酸ガスを還元した。

【0030】変換後の炭酸ガス導出管 9 から排出されるガスをガスクロマトグラフで分析し、還元生成物であるメタンへの変換率を電流効率で求めた値と還元時間との関係を図 2 に示す。なお、電流効率は次式により求めた。

#### 【0031】

【数 1】電流効率 (%) = (生成物の生成に要した電流) × 100 / (供給した電流)

比較例 1 では炭酸ガスの還元を開始した当初は、メタンが電流効率 15 % で生成したが、3 時間経過後はメタン

はほとんど生成しなくなった。しかし、本実施例のパルス法で電圧を印加した場合は、還元反応開始から 32 時間経過後までメタンが電流効率 40 % 前後で安定して生成した。

【0032】【実施例 2】実施例 1 と同様の条件で酸化チタン薄膜からなる電極を作製した。純度 99.99% の銀板上に酸素雰囲気中で亜鉛をスパッタリングして厚さ約 60 Å の酸化亜鉛層を形成した。該酸化亜鉛層を形成した銀をカソード、酸化チタン薄膜からなる電極を 10 アノードにして、実施例 1 と同様の構成の炭酸ガス変換装置を作製し、カソード電位が -1.5 V<sub>vs</sub> SHE と 0.2 V<sub>vs</sub> SHE に 5 秒間隔で交互になるよう制御したパルス電圧を印加し炭酸ガスの還元反応を行った。

【0033】また、比較例 2 として、本実施例と同様な構成の炭酸ガス変換装置を用いて、カソード電位が -1.5 V<sub>vs</sub> SHE になる一定電圧を印加して炭酸ガスを還元した。

【0034】還元生成物であるメタン ( $CH_4$ ) およびエチレン ( $C_2H_4$ ) の電流効率と還元時間との関係を図 20 3 に示す。

【0035】比較例 2 では、酸化亜鉛層を形成した銀を用いると還元反応開始直後のメタンの電流効率は 42 %、エチレンの電流効率は 5 % 生成し、銅のみを用いた時よりメタンの電流効率が増加している。しかし、反応時間が経過するに伴って生成量は減少した。

【0036】パルス電圧を印加した本実施例の場合は、反応開始より 32 時間経過後でもメタンの電流効率 40 %、エチレンの電流効率 26 % 前後で、安定に生成している。

30 【0037】【実施例 3】硝酸鉄 9 水和物 8.4 g をエチレングリコール 50 ml に溶解した。この溶液に濃硝酸 0.025 ml を加え、80℃ で 1 時間攪拌してソル溶液を調製した。このソル溶液を、石英ガラス基板上に形成した導電性の酸化スズ膜上に滴下し、2000 rpm でスピンドルコートして薄膜を形成し、600℃ で 5 時間焼成して膜厚 0.05 μm の三酸化第二鉄 ( $Fe_2O_3$ ) 薄膜からなる電極を形成した。

【0038】上記  $Fe_2O_3$  薄膜電極をアノード、純度 99.99% 厚さ 0.1 mm の銅電極をカソードとし、実施例 1 と同様な構成の炭酸ガス変換装置を作製した。

【0039】カソード電位が -1.5 V<sub>vs</sub> SHE と 0.2 V<sub>vs</sub> SHE に 5 秒間隔で交互になるよう制御したパルス電圧を印加して、炭酸ガスの還元反応を行った。

【0040】この炭酸ガス変換装置のメタンおよびエチレンの電流効率は、38 % と 25 % であり、経時的にも安定して生成した。

【0041】【実施例 4】チタンイソプロポキシドのエタノール溶液（濃度 1.5 モル／1）を 3.3 ml、ストロンチウムエトキシエトオキサイドの 2-エトキシメタノール溶液（濃度 1 モル／1）を 5 ml、エタノール

5 m l、塩酸のエタノール溶液（濃度0.1モル／l）を0.5 m l、および水のエタノール溶液（濃度2モル／l）2.5 m lを調製し、これらを常温で混合、攪拌してチタン酸ストロンチウムソル溶液を調製した。このソル溶液を、ガラス基板に形成した導電性酸化スズのコーティング膜上にスピンドルコートし、500℃で3時間焼成してSrTiO<sub>3</sub>薄膜を形成した電極を作製した。

【0042】上記SrTiO<sub>3</sub>薄膜の電極をアノード、純度99.9%厚さ0.1mmの銅電極をカソードにし、実施例1と同様な構成の炭酸ガス変換装置を作製して、カソード電位が-1.5V<sub>vs</sub>SHEと-0.25V<sub>vs</sub>SHEに10秒間隔で交互になるように制御したパルス電圧を印加して炭酸ガスを還元した。

【0043】この炭酸ガス変換装置のメタンおよびエチレンの電流効率は、36%と23%であり、経時的にも安定して生成した。

【0044】【実施例5】図4は、本実施例で用いた炭酸ガス変換装置の模式断面図である。アクリル樹脂製のセル5の中央を固体電解質層3であるナフィオン117で仕切り、その一方の側に0.1モル／lの塩化白金酸水溶液を、もう一方の側に還元剤として1モル／lの水素化ホウ素ナトリウム水溶液と0.1モル／l水酸化ナトリウム水溶液の混合液を入れ、析出時間2時間の条件でナフィオン117上へ白金層を析出させた。

【0045】さらに、銅めっき液〔組成比：（金属銅5g+遊離青化カリ7g+青化銅8g）/1〕を用いて、白金層上に電気めっき法で、電流密度5mA/cm<sup>2</sup>、電析時間20分の条件で銅を析出させた。

【0046】このように固体電解質層3のナフィオン117に直接形成した白金と銅をカソード2、また、実施例1と同様な方法で作製した酸化チタン薄膜の電極をアノード1とする構成の炭酸ガス変換装置を作製した。

【0047】固体電解質層3上に形成したカソード2の周辺部に金属の集電端子11をアクリル樹脂製のセル5

で押える構成にした。アノード2側のセル内に電解液4（0.1モル／lの重炭酸ナトリウム水溶液）を入れ、カソード2側セル内には電解液を入れないで、炭酸ガス導入管8より炭酸ガスを流した。500Wキセノンランプを光源7とする光を光透過窓6よりアノード1に照射し、アノード1とカソード2にパルス電源10により電圧を印加して炭酸ガスの還元反応を行なった。

【0048】なお、カソード電位が-1.6V<sub>vs</sub>SHEと-0.2V<sub>vs</sub>SHEに10秒間隔で交互になるように制御したパルス電圧を印加した。

【0049】上記構成の炭酸ガス変換装置における炭酸ガス還元生成物メタンの電流効率は30%、エチレンの電流効率は15%であり、これらを安定して得ることができた。

#### 【0050】

【発明の効果】本発明によれば、光エネルギーを利用して炭酸ガスの酸化還元反応を高効率で経時的にも安定して行なうことが可能な炭酸ガス変換装置を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における炭酸ガス変換装置の模式断面図である。

【図2】銅をカソードに用いた炭酸ガス変換装置の炭酸ガス還元生成物メタンの電流効率と還元時間との関係を示すグラフである。

【図3】表面に酸化亜鉛層を設けた銅をカソードとした炭酸ガス変換装置の還元生成物メタンとエチレンの電流効率と還元時間との関係を示すグラフである。

【図4】カソードを直接固体電解質層面上に形成した炭酸ガス変換装置の模式断面図である。

#### 【符号の説明】

1…アノード、2…固体電解質層、3…カソード、4…電解液、5…セル、6…光透過窓、7…光源、8…炭酸ガス導入管、9…炭酸ガス導出管、10…パルス電源、11…集電端子。

【図2】

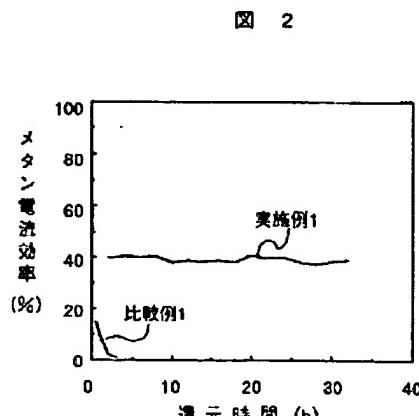


図 2

【図3】

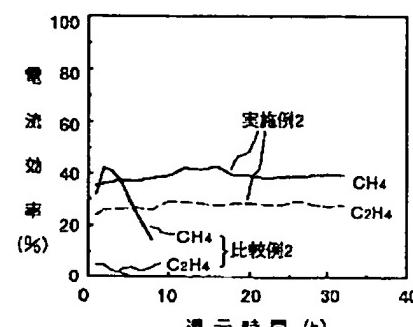
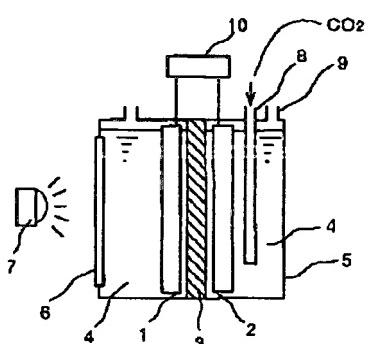


図 3

【図 1】

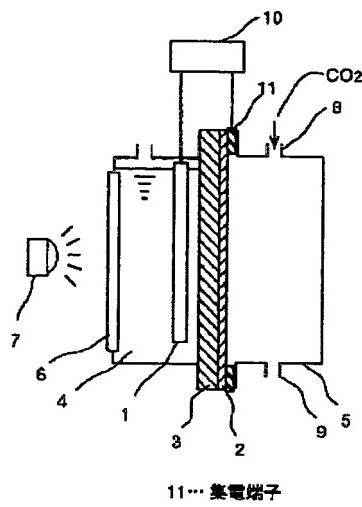
図 1



- |           |            |
|-----------|------------|
| 1… アノード   | 6… 光透過窓    |
| 2… カソード   | 7… 光源      |
| 3… 固体電解質層 | 8… 炭酸ガス導入管 |
| 4… 電解液    | 9… 炭酸ガス導出管 |
| 5… セル     | 10… パルス電源  |

【図 4】

図 4



- 11… 集電端子

---

フロントページの続き

(72)発明者 飛田 紘  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内